





Elastische Folien mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sowie Verfahren für ihre Herstellung

Patent number: DE19652037
Publication date: 1998-06-18
Inventor: SCHULTZE DIRK DIPL CHEM DR (DE); WEBER GUNTER DIPL PHYS DR (DE); SCHLEDJEWSKI RALF DR (DE)
Applicant: WOLFF WALSRÖDE AG (DE)
Classification:
- **international:** C08L77/12; C08L75/04; C08J5/18; A61L15/26; A61L27/00; B32B27/28; B32B7/02; C08K3/22; C08K3/26; C08K3/34; C08K3/36
- **europaean:** A61L28/00B8; B32B27/28; C08J5/18; C08L75/06; C08L77/12
Application number: DE19961052037 19961213
Priority number(s): DE19961052037 19961213

Also published as:

 WO9825992 (A3)
 WO9825992 (A2)
 EP0944667 (A3)
 EP0944667 (A2)

Report a data error here

Abstract of DE19652037

A foil made of polymer moulding masses substantially consists of mixtures of ester-amide polymers and thermoplastic polyurethanes. The ester-amide polymers in turn substantially consist of mainly linear ester-amide copolymers with a molecular weight above 10,000 g/mol and the thermoplastic polyurethanes have a melting point below 200 DEG C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 52 037 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 196 52 037.1
⑳ Anmeldetag: 13. 12. 96
㉑ Offenlegungstag: 18. 6. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 77/12
C 08 L 75/04
C 08 J 5/18
A 61 L 15/26
A 61 L 27/00
B 32 B 27/28
// B32B 7/02, C08K
3/22, 3/26, 3/34, 3/36

DE 196 52 037 A 1

⑦① Anmelder:
Wolff Walsrode AG, 29664 Walsrode, DE

⑦② Erfinder:
Schultze, Dirk, Dipl.-Chem. Dr., 29683 Fallingbostal,
DE; Weber, Gunter, Dipl.-Phys. Dr., 29683
Fallingbostal, DE; Schledjewski, Ralf, Dr., 29693
Hodenhagen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Elastische Folien mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sowie Verfahren für ihre Herstellung
- ⑤⑦ Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Folie aus Polymer-Formmassen, wobei sie im wesentlichen aus Mischungen von Ester-Amid-Polymerisaten und thermoplastischen Polyurethanen besteht, wobei die Ester-Amid-Polymerisate ihrerseits im wesentlichen aus überwiegend linearen Ester-Amid-Copolymerisaten gebildet werden, deren Molekulargewichte über 10000 g/Mol betragen und die thermoplastischen Polyurethane einen Schmelzpunkt unter 200°C aufweisen.

DE 196 52 037 A 1

Diese Erfindung betrifft elastische Folien, die sich durch eine verbesserte biologische Abbaubarkeit der zu ihrer Herstellung verwendeten Polymerharze auszeichnen. Die Folien werden unter Verwendung von Mischungen aus thermoplastischen Ester-Amid-Co-Polymeren und thermoplastischen Polyurethanen (TPU) erhalten. Die erfindungsgemäßen Folien sind den nach dem Stand der Technik bekannten Folien aus reinen TPU überlegen.

Die TPU als Stoffklasse, ihre Eigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten sind im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. G. Oertel, 2. Aufl., Hanser-Verlag, München 1983 beschrieben.

Einschichtige Folien aus thermoplastischen Polyurethanen (TPU), Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung sind nach dem Stand der Technik beispielsweise aus der EP 0 308 683, der EP 0 526 858, der EP 0 571 868 oder der EP 0 603 680 bekannt. Ebenso ist die Herstellung von TPU-Folien unter Einsatz von im wesentlichen unverträglichen Polymeren als Mattierungsmittel in TPU-Elastomeren z. B. in der DE 41 26 499 beschrieben.

Die typischen Eigenschaften von Folien aus Ester-Amid-basierenden Copolymerharzen sind beispielsweise von der Wolff Walsrode AG in den anwendungstechnischen Informationen über biologisch abbaubare Folien ausführlich beschrieben.

Das nach dem Stand der Technik bekannte Kalanderverfahren zur Ausformung von Bahn-förmigen Halbzeugen ist aber insbesondere zum thermischen Aufschluß von (teil-)kristallinen Polymeren wie den TPU oder Polyesteramiden nur bedingt geeignet, da es auf Kalandieranlagen nicht gelingt, die Schmelzwärme bei ausreichend hohem Maschinendurchsatz einzubringen, wie es von Krüger oder Hoppe im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. G. Oertel, 2. Aufl., Hanser-Verlag, München 1983 beschrieben wird.

Blends aus TPU und verschiedenen anderen Polymerharzen sind in der Literatur ebenfalls beschrieben. Seit 1978 sind TPU/ABS-Blends bekannt, wie es Utracki in: Polymer Engineering and Science, 35 Jhrg. (1995), Nr. 1, Seiten 2-17 beschreibt. Blends aus reaktiven Harzen, die aber ein beeinträchtigtes Tiefziehverhalten aufweisen, sind beispielsweise in der DE 39 27 720 erwähnt.

Bonk, Drzal, Georgacopoulos und Shah führen in: Proceedings Annual Technical Conference of Plastics Engineers, Antec, 1985, Seiten 1300-1303 begrenzte Mischungsmöglichkeiten von TPU mit Acrylaten aus, erkennen jedoch keine Vorteile. Eine weitere Übersicht über die Möglichkeiten des Blendens von TPU mit härterem Polymethylmethacrylat geben Deanin, Driscoll und Krowchun in: Organic Coatings Plastics Chemistry, 40. Jhrg. (1979), Seiten 664 667. Ebenso beschreiben Santra, Chaki, Roy, Nando in: Angewandte Makromolekulare Chemie, 213. Jhrg. (1993), Seiten 7-13 Mischungsmöglichkeiten von TPU mit Ethylen-co-Methacrylat-Harzen. Solche Blends dienen aber dazu, die härteren Methacrylat-Polymerisate schlagzäh einzustellen, wie es von Heim, Wrotecki, Avenel und Gaillard in: Polymer, 34. Jhrg. (1993), Nr. 8, Seiten 1653-1660 ausführen.

In der US 4 179 479 werden Blends aus TPU und harten Thermoplasten beschrieben, zu denen Terpolymerisat-Harze aus Methylmethacrylat, Butylacrylat und Styrol als Compatibilizer zur Verbesserung der Homogenität der Mischung zugegeben werden.

Von Ostomie-Hilfen wird heute mindestens eine zumindest teilweise biologische Abbaubarkeit erwartet. Ebenso sollen sie weich-elastisch an Körperbewegungen anschmiegen. Hierzu benötigt man weiche, hautfreundliche Umhüllungen mit hoher Flexibilität. Diese müssen sich durch einen guten Griff, der auch als Haptik bezeichnet wird, auszeichnen. Umhüllungen werden heute besonders durch Verschweißung aus möglicherweise tiefgezogenen, anatomisch ausgebildeten Vorformlingen erhalten. Dafür benötigt man dickere, thermoplastisch umformbare Folien. Diese Folien müssen sich oftmals nicht nur gut verschweißen sondern für eine zügige und damit preisgünstige Herstellung nach dem Trennschweißverfahren verbinden und zugleich trennen lassen.

Am Markt erhältliche weiche Thermoplast-Folien mit ausreichender Festigkeit weisen aber Nachteile durch ihre i.a. sehr langsame biologische Abbaubarkeit auf. Die verzögerte Abbaubarkeit stört bei der Entsorgung.

Es galt, möglichst weiche Folien mit angenehmer Haptik und guter Abbaubarkeit zur Verfügung zu stellen. Dies beinhaltet außerdem eine preiswerte Herstellung bzw. Verarbeitung.

Überraschenderweise gelang es, Folien aus Kunststoffharz-Mischungen der eingangs erwähnten Gattung herzustellen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß weichelastische Folien durch das Mischen von thermoplastischen Polyurethanen mit Polyesteramid-Copolymerharzen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Folien mit weichelastischem Verhalten, die mindestens aus thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Harzen und Polyesteramid-Harzen bestehen. Weiterhin ist der Gegenstand dieser Erfindung darin zusehen, daß die erfindungsgemäßen Folien aus Harzmischungen eine gegenüber dem Stand der Technik entsprechenden Folien aus thermoplastischen Polyurethanen verbesserte biologische Abbaubarkeit besitzen.

Biologisch abbaubare Harze bzw. Harzmischungen oder Folien sind entsprechend der DIN 54 900 (Entwurf von 1996) hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit definiert. Gegenstand dieser Erfindung sind Folien, die hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit besser als die nach dem Stand der Technik bekannten Güter aus aromatischen thermoplastischen Polyurethanen abgebaut werden.

Für den einschlägig vorgebildeten Fachmann nicht naheliegend war, daß die erfindungsgemäßen Folien ein ansprechendes mechanisches Eigenschaftsniveau besitzen. Diese Eigenschaften gehen mit einer für thermoplastische Kunststoffe ungewöhnlich niedrigen Halbwertszeit für die biologische Abbaubarkeit einher.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Folien, mit einer Shore-D-Härte kleiner 55, gemessen nach DIN 53 505.

Geeignete thermoplastische Polyurethanelastomere für die erfindungsgemäßen Mischungen sind vorzugsweise aus überwiegend linearen thermoplastischen Polyurethanelastomeren aufgebaut, deren längerkettige Diolkomponente ein Polyester oder Polyether sind, und die eine Shore-Härte von vorzugsweise 75-95 A, besonders bevorzugt 85-92 A, bestimmt nach DIN 53 505, aufweisen.

Geeignete thermoplastische Polyurethane sind beispielsweise unter den Handelsnamen Desmopan, Elastollan, Estane, Morthane, Pellethane, Pearlthane oder Texin erhältlich. Die geeigneten thermoplastischen Polyurethane haben ein Molekulargewicht von mindestens 10 000 g/mol und weisen eine blockartige Abfolge der Hart- und Weichsegment-Aus-

gangsstoffe (Monomere) im Polymerharz auf.

In einer besonders geeigneten Ausführung weisen die erfindungsgemäßen Folien elastische Urethan-Elastomer-Rezepturkomponenten auf, deren Weichsegment-Phase zu einem überwiegenden Teil aus Ester-Weichsegment-Bausteinen gebildet wird.

Geeignete thermoplastische Ester-Amid-Copolymere für die erfindungsgemäßen Mischungen sind vorzugsweise aus überwiegend linearen, thermoplastischen Ester-Amid-Copolymerisaten gebildet, die

- A) einen Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, beispielsweise Ethylen-glycol, Hexandiol oder Butandiol, bevorzugt Butandiol oder Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Alkohole, beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Cyclohe-xandicarbonsäure, bevorzugt Adipinsäure und zusätzliche gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, beispielsweise Trimellithsäure, oder
- B) einen Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A) und B) als Esteranteil und

- C) einen Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls gerin-gen Mengen höherfunktionellen Aminen, beispielsweise Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophoron-diamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure oder
- D) einen Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt ω -Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam,

oder einer Mischung aus C) und D) als Amidanteil enthalten,

wobei der Esteranteil A) und/oder B) mindestens 30 Gew.-% bezogen auf die Summe aus A), B), C) und D) beträgt.

Die biologisch abbaubaren und kompostierbaren Polyesteramide haben ein Molekulargewicht von mindestens 10 000 g/mol und besitzen eine statistische Verteilung der Ausgangsstoffe (Monomere) im Polymer.

Beim Abmischen der erfindungsgemäßen Blends aus thermoplastischen Harzen war nicht naheliegend, daß Mischun-gen aus thermoplastischen Polyurethanen und Polyesteramid-Copolymeren sich verträglich mischen, d. h. die Eigen-schaften der Blendkomponenten anteilig denen der eingesetzten reinen Rohstoffkomponenten entsprechen. Insbesondere war nicht naheliegend, daß z. B. die mechanischen Festigkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Harzmischungen nicht wie bei unverträglichen Kunststoffen üblich unter die Kennwerte der eingesetzten Rohstoffe abfallen. Solche Ent-mischungsbilder werden beispielsweise für Mischungen aus thermoplastischen Polyurethanen mit niedrigdichten Poly-ethylenharzen beobachtet, für die es dem einschlägig vorgebildeten Fachmann bekannt ist, daß bei diesen Blends Festig-keiten beobachtet werden, die bei Werten um 10 N/mm² unter dem Niveau des reinen Polyethylens liegen. Hinzu kommt, daß solche Blends stark anisotrope Entmischungsstrukturen aufweisen, bei denen die unterschiedlichen Phasen in Verarbeitungsrichtung orientierte Domänen ausbilden.

Elias führt in: Makromoleküle, Bd. 2, 5. Aufl. Hüthig und Wepf, Heidelberg, 1992 aus, daß bei Polymergemischen ein Polymer das Lösungsmittel für das andere darstellt. Polymere sind in den seltensten Fällen mischbar, da bei Polymerge-mischen die Gibbs-Mischungsenergie meist positiv ist. Für die meisten Polymermischungen oder Blends findet man des-halb insbesondere makroskopisch beobachtbare mechanische Eigenschaften, die von den anteiligen Eigenschaften der Mischungskomponenten des jeweiligen Blends deutlich abweichen. Bei den hier beschriebenen erfindungsgemäßen Blend-Folien verändern sich die makroskopisch beobachteten Eigenschaften erstaunlicherweise aber gemäß der men-genmäßigen Anteile der Mischungskomponenten und ohne das Auftreten deutlicher scherungsabhängiger Entmi-schungsstrukturen. Die für diese Erfindung gemischten Polymerharze besitzen in sich bereits jeweils mehrphasige Struk-turen, so daß bei der vorliegenden Erfindung von einer gegenseitigen Aufweitung der netzförmigen Strukturen der Mi-schungspartner ausgegangen werden muß. Dadurch können die erfindungsgemäßen Mischungen zu Folien verarbeitet werden, die Eigenschaften aufweisen, die nicht naheliegenderweise die entsprechenden anteiligen Eigenschaften der ein-gesetzten gemischten Polymerharze repräsentieren.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Folien zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen thermoplastischen Ester-Amid-Anteil von mindestens 30 Gew.-% und einen thermoplastischen Polyurethan-Anteil von mindestens 20 Gew.-% aufwei-sen.

Eine geeignete Ausführung der erfindungsgemäßen Folien enthält zusätzlich gebräuchliche Additive aus der Gruppe umfassend

- I. Antiblockmittel, anorganische oder organische Abstandhalter,
- II. Gleit- oder Entformungsmittel,
- III. Pigmente oder Füllstoffe und
- IV. Stabilisatoren.

Die gebräuchlichen Additive, die in den erfindungsgemäßen Folien enthalten sein können, sind beispielsweise bei Gächter und Müller beschrieben in: Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag München, 3. Ausgabe (1989).

Besonders geeignete anorganische Additive kommen aus der Gruppe umfassend

- V. natürliche und synthetische Kieselsäure oder Silikate, auch Schichtsilikate,
- VI. Titandioxid,

VII. Calciumcarbonat.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Folien mit einer Gesamtdicke zwischen 20 µm und 500 µm.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie eignen sich besonders die gängigen thermischen Umformverfahren zur Verarbeitung von Kunststoffen zu Flächengebilden durch Extrusion, die bevorzugt nach dem Blasfolienverfahren erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Folien können mit den bekannten physikalischen und chemischen Behandlungsmethoden wie beispielsweise der Corona-Behandlung ein- oder beidseitig in ihren Oberflächeneigenschaften modifiziert werden.

Polymermischungen, -blends oder -verschnitte können durch mechanisches Mischen von Schmelzen, Latices oder Lösungen zweier separat hergestellter Polymerharze oder in-situ Polymerisation von Monomeren in Gegenwart eines vorgebildeten Polymerharzes hergestellt werden.

Günstigerweise geschieht dies durch Schmelze-Vermischung zweier separat hergestellter Polymerharze. Hierzu werden die Polymerharze, die üblicherweise in Form von Ballen, Granulaten oder Pulvern vorliegen, in Knetern oder mit Extrudern vermischt. Die erfindungsgemäß geeigneten thermoplastischen Polymerharze werden dabei über die Glas- bzw. Schmelztemperatur erwärmt. Eine gute Durchmischung wird bei höheren Temperaturen und/oder unter starken Scherfeldern erreicht.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Herstellung einer Folie aus bereits vor der Folienverarbeitung hergestellten Compounds. Hierfür werden die für die Folienextrusion eingesetzten Polymer-Harze vorab in einem Compoundierschritt einer Vormischung in erweichtem Zustand unterzogen. Geeignete Werkzeuge für einen solchen Mischungsschritt sind die in ihrer Art bekannten Compoundier-Werkzeuge. Als günstig haben sich Werkzeuge mit mehreren Schnecken, insbesondere aber die für die Compoundierung beliebten Zwei-Schnecken-Knetter, erwiesen.

Ebenso als günstig erwies sich die Herstellung einer Folie nach einem Verfahren, daß die Vorvermischung der eingesetzten Rohstoffe in dem nicht erweichten festen Zustand beinhaltet. Hierbei erfolgt die Vorvermischung vor dem thermischen Aufschluß der Folienrohstoffe.

Die erfindungsgemäße Folie eignet sich in Form von Folienschläuchen aber auch in Form von Einzellagen oder -bahnen zur Verschweißung gegen sich selbst. Sie eignet sich aber ebenfalls zur Verschweißung gegen steifere Folien, z. B. zur Ausformung von Luft-gefüllten orthopädischen Stützkissen mit bevorzugter Deformationsrichtung unter Belastung.

Die Verschweißung kann nach allen für Ester-Amid-Copolymere oder TPU gängigen Techniken, auch durch thermisches- bzw. Hochfrequenz- oder Ultraschallschweißen gegen sich selbst oder andere geeignete Substrat-Werkstoffe durchgeführt werden.

Die im Rahmen der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschriebenen Folien wurden durch Blasfolienextrusion hergestellt. Die zum Aufschluß thermoplastischer Harze geeigneten Schneckenwerkzeuge sind in ihrem Aufbau z. B. von Wortberg, Mahlke und Effen in: Kunststoffe, 84 (1994) 1131-1138, von Pearson in: Mechanics of Polymer Processing, Elsevier Publishers, New York, 1985, von Stevens und Covas in: Extruder Principles and Operation, Chapman & Hall, 2. Aufl., London 1995 oder der Fa. Davis-Standard in: Paper, Film & Foil Converter 64 (1990) S. 84-90 beschrieben. Werkzeuge zum Ausformen der Schmelze zu Folien sind u. a. von Michaeli in: Extrusions-Werkzeuge, Hanser Verlag, München 1991 erläutert.

Beispiel A

Mit Hilfe eines Blasfolienwerkzeuges wurde eine Folie hergestellt, für die ein vorgefertigtes Compound als Rohstoff eingesetzt wurde. Das Compound bestand aus 49 Gew.-% Ester-Amid-Copolymerharz mit einer Shore-A-Härte größer 95, 48,5 Gew.-% eines TPU der Shore-A-Härte 92 mit Polybutylenadipat-Weichsegmenten, 1,5 Gew.-% Silikate und 1 Gew.-% niedermolekularen Amid-Wachsen.

Die Extrusionseinrichtung wurde mit Temperaturen zwischen 130°C und 180°C betrieben. Der Compound-Schmelzstrom wurde in einem Blasfolienkopf mit einer Verarbeitungstemperatur von 200°C durch eine Ringspaltdüse mit einem Durchmesser von 110 mm ausgetragen. Durch Anblasen mit Luft wurde die ringförmige Schmelzefähne abgekühlt, anschließend flachgelegt, im Randbereich beschnitten und in Form von 50 µm dicken Einzelbahnen aufgewickelt.

Beispiel B

Eine Folie wurde analog zu Beispiel A mit 50 µm Dicke hergestellt. Die Rohstoffe wurde kurz vor dem Einzug des Extruders zusammengeführt, wobei die Zusammensetzung des Blends durch die Anteile 68,5 Gew.-% TPU, 29 Gew.-% Ester-Amid-Copolymerharz, 1,5 Gew.-% Silikat und 1 Gew.-% Wachse repräsentiert wird.

Beispiel C

Eine Folie wurde wiederum analog zu Beispiel A in 50 µm Dicke hergestellt. Die Zusammensetzung des Blends lag bei 58,5 Gew.-% Ester-Amid-Copolymer, 39,5 Gew.-% TPU, 1 Gew.-% Wachse und 1 Gew.-% Silikat.

Vergleichsbeispiel 1

Eine TPU-Folie wurde unter den für Beispiel A genannten Parametern hergestellt. Die Zusammensetzung der transluzenten 50 µm dicken Folie lag bei 97 Gew.-% eines TPU der Shore-A-Härte 92 mit Polyadipat-basierender Weichsegmentphase und 1 Gew.-% niedermolekularen Amid-Wachsen sowie 2 Gew.-% Kieselsäure. Die Verarbeitungsparameter entsprachen Beispiel A.

Eine 50 µm dicke Ester-Amid-Copolymer-Folie wurde unter Einsatz von 98 Gew.-% Copolyesteramid mit einer Shore-A-Härte größer 95, 1 Gew.-% Silikat und 1 Gew.-% Amidwachs hergestellt. Die Verarbeitungsparameter entsprachen Beispiel A, jedoch wurde das Extrusionswerkzeug nur mit Temperaturen von 130–170°C betrieben, die Schmelztemperatur lag bei 190°C.

Bewertung der im Rahmen der Beispiele und Vergleichsbeispiele hergestellten Folien

Die Bewertung der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Folien erfolgte teilweise hinsichtlich anwendungsrelevanter Eigenschaften wie Haut-/Grifffreundlichkeit bzw. Haptik sowie biologischer Abbaubarkeit. Die Bewertung dieser relevanten Eigenschaften wurden durch subjektive Beurteilung durch mehrere unabhängige Personen erhalten und die Bewertungen in Tabelle 1 angegeben. Soweit möglich wurden die subjektiven Beurteilungen durch genormte Prüfverfahren verifiziert.

Die Haptik ist eine Eigenschaft, die eine Mischgröße aus u. a. Shore-Härte analog zu DIN 53 505, der Spannung bei niedrigen Verformungen (für Elastomere hier: 100%) gemäß ISO 527 und Reibkoeffizienten nach DIN 53 375 repräsentieren. Die Haptik wurde manuell an den gefertigten Folienbahnen beurteilt.

Die mechanischen Kenngrößen Weiterreißwiderstand bzw. -festigkeit sowie die Kenndaten des Zugversuchs, Spannung bei 100% Dehnung, Reißfestigkeit und Reißdehnung wurden nach DIN 53 515 bzw. ISO 527 bestimmt.

Der Erweichungsbereich bestimmt sowohl die Verarbeitungseigenschaften beim Schweißen als auch die spätere Anwendungssicherheit. Er wurde mit einer Kofler-Heizbank bestimmt. Von den zu messenden Folien wurden Folienstreifen von ca. 200 mm Länge und ca. 4 mm Breite geschnitten und auf die Kofler-Heizbank gelegt. Nach ca. 2 Minuten wurde die Messung durchgeführt. Dazu wurde die Probe langsam, startend von der niedrigsten zur höchsten Temperatur, in einen Winkel von ca. 90° von der Kofler-Heizbank abgezogen. Die Stelle, an der die Folie riß und der Rest der Folie auf der Kofler-Bank haften blieb, bezeichnete den Erweichungspunkt. Es wurden pro Muster fünf Messungen durchgeführt. Von den fünf Werten wurden der jeweils höchste und niedrigste Wert als Erweichungsbereich angegeben.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit (O₂-Du, DIN 53 380, Teil 3) spiegelt wichtige anwendungsrelevante Größen wieder. Für die Anwendung in Ostomie-Hilfen ist eine gute Geruchsdichtigkeit von hoher Wichtigkeit. Für die Befüllung mit Stoffwechselprodukten ist es von großer Bedeutung, daß das Füllmedium bzw. dessen Gas- oder Dampfphase nicht oder zumindest deutlich gehemmt entweicht.

In der nachfolgenden Tabelle sind charakteristische Daten der im Rahmen der Beispiele und Vergleichsbeispiele hergestellten Folien wiedergegebenen.

Aus Tabelle 1 ist deutlich erkennbar, daß die in den Beispielen dargestellten Folien den nach dem Stand der Technik bekannten Folien aus den Vergleichsbeispielen, insbesondere in bezug auf die biologische Abbaubarkeit, deutlich überlegen sind. Gegenüber den reinen Folien aus Ester-Amid-Copolymeren, wie sie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben sind, bieten die erfindungsgemäßen Folien Vorteile hinsichtlich Tragekomfort und Elastizität.

In bezug auf die Sauerstoffdurchlässigkeit gelang durch die erfindungsgemäßen Folien eine Verbesserung gegenüber den Eigenschaften der TPU-Folie.

Tabelle 1

Eigenschaften der im Rahmen der Beispiele und Vergleichsbeispiele hergestellten Folien, für die mechanischen Werte kennzeichnet MD (Maschine Direction) die in längs zur Maschinenaufrichtung erhaltenen Werte, TD (Transverse Direction) die quer zur Maschinenaufrichtung erhaltenen Werte

| Eigen- schaft | Bestim- mungs- methode | Ein- heit | Beispiel A | Beispiel B | Beispiel C | Ver- gleichs- beispiel 1 | Ver- gleichs- beispiel 2 |
|---------------------------------------|------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Biolo- gische Abbau- barkeit | siehe Text | ./. | gut | gut | gut | schlecht | voll- ständig |
| Haptik | siehe Text | ./. | ange- nehm | ange- nehm | ange- nehm | angenehm weich | steif |
| Haftreib- zahl | DIN 53375 | ./. | 0,42 | 0,44 | 0,35 | 0,61 | 0,25 |
| Gleitreib- zahl | DIN 53375 | ./. | 0,61 | 0,62 | 0,53 | 0,68 | 0,45 |
| O ₂ -Du | DIN 53380, Teil 3 | cm ³ (NTP) /(m ² d bar) | 200 | 190 | 205 | 247 | 185 |
| Erweich- ungsbe- reich | siehe Text | °C | 113-123 | 124-135 | 110-120 | 131 - 141 | 95 - 105 |
| Spg. bei 100% Dehnung | ISO 527 | N/ mm ² | 15,5 (MD) 8,6(TD) | 16,5 (MD) 7,2(TD) | 19,1 (MD) 9,2(TD) | 15,2 (MD) 8,4 (TD) | 11,1 (MD) 11,7 (TD) |
| Reißfes- tigkeit | ISO 527 | N/ mm ² | 73 (MD) 36 (TD) | 83 (MD) 41 (TD) | 70 (MD) 38 (TD) | 90 (MD) 61 (TD) | 38 (MD) 37 (TD) |
| Reißdeh- nung | ISO 527 | % | 380(MD) 780 (TD) | 400(MD) 880(TD) | 330(MD) 850 (TD) | 470(MD) 780(TD) | 860(MD) 830(TD) |
| Weiter- reißfes- tigkeit | DIN 53515 | N/mm | 66 (MD) 100(TD) | 56 (MD) 112(TD) | 60 (MD) 102(TD) | 58 (MD) 105(TD) | 93 (MD) 120(TD) |

Patentansprüche

1. Folie aus Polymer-Formmassen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im wesentlichen aus Mischungen von Ester-Amid-Polymerisaten und thermoplastischen Polyurethanen besteht, wobei die Ester-Amid-Polymerisate ihrerseits im wesentlichen aus überwiegend linearen Ester-Amid-Copolymerisaten gebildet werden, deren Molekulargewichte über 10 000 g/mol betragen und die thermoplastischen Polyurethane einen Schmelzpunkt unter 200°C aufweisen.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Shore-D-Härte der Formmasse, gemessen nach DIN 53 505, kleiner 55 ist.
3. Folie nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des als thermoplastische Urethan-Elastomer-Rezepturkomponente eingesetzten Harzkomponente zu einem überwiegenden Teil Ester-Weichsegment-Bausteine aufweist.
4. Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester-Amid Komponenten aus Copolymerisaten gebildet sind, die
 - A) einen Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, bevorzugt Butandiol oder Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Alkohole, bevorzugt 1.2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bi-

- funktionellen Säuren, bevorzugt Adipinsäure und zusätzliche gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, bevorzugt Trimellithsäure, oder
- B) einen Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, bevorzugt ϵ -Caprolacton, oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A) und B) und
- C) einen Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Aminen, bevorzugt Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, bevorzugt Bernsteinsäure oder Adipinsäure oder
- D) einen Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt ω -Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam, oder einer Mischung aus C) und D) als Amidanteil enthalten, wobei der Esteranteil A) und/oder B) mindestens 30 Gew.-% bezogen auf die Summe aus A), B), C) und D) beträgt.
5. Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen thermoplastischen Ester-Amid-Anteil von mindestens 30 Gew.-% und einen thermoplastischen Polyurethan-Anteil von mindestens 20 Gew.-% aufweist.
6. Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als thermoplastische Polyurethan-Komponente eine unter Verwendung von aromatischen Diisocyanaten synthetisierte Polyurethan-Harzmasse als Blendkomponente dem Ester-Amid-Polymerisat zugesetzt wird.
7. Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastische Polyurethane mit einer Shore-A Härte kleiner 95, gemessen nach DIN 53 505, mit Ester-Amid-Polymerisaten geblendet werden.
8. Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich gebräuchliche Additive aus der Gruppe umfassend
- I. Antiblockmittel, anorganische oder organische Abstandshalter,
 - II. Gleit- oder Entformungsmittel,
 - III. anorganische oder organische Pigmente oder Füllstoffe und
 - IV. Stabilisatoren
- enthält.
9. Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie anorganische Additive aus der Gruppe umfassend
- V. natürliche und synthetische Kieselsäure oder Silikate, auch Schichtsilikate,
 - VI. Titandioxid sowie,
 - VII. Calciumcarbonat
- enthält.
10. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohstoffmischung durch einen Extrusionsprozeß aufgeschlossen und durch ein nachgeschaltetes Folienwerkzeug ausgetragen wird.
11. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie durch ein einer Extrusionseinrichtung nachgeschaltetes Blasfolienwerkzeug ausgeformt und verarbeitet wird.
12. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei der als Rohstoffe für die Folienextrusion eingesetzten Polymer-Harze vorher in einem Compoundierschritt einer Vormischung in erweichtem Zustand unterzogen wurden.
13. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Extrusion eingesetzten Rohstoffe in nicht erweichtem Zustand gemischt werden.
14. Verwendung von Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9 als Hülle eines füllbaren Kissens-, Ball- oder Blasen-förmigen Körpers, wobei die Ausgestaltung der Form unter Verschweißung von Zuschnitten der Folie oder durch Hochfrequenz oder Ultraschallschweißen erfolgt.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß mit mindestens einer weiteren erfindungsgemäßen Folie oder mit sich selbst verschweißt wird.
16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß gegen Folien mit abweichendem Dehnungsverhalten verschweißt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Folien unterschiedliche Shore-Härten, jeweils gemessen nach DIN 53 505, aufweisen.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)